

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

4/5/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04597758

PRODUCTION OF MICROCAPSULE

PUB. NO.: 06-269658 [*J*P 6269658 A]
PUBLISHED: September 27, 1994 (19940927)
INVENTOR(s): NISHIYAMA FUMIO
NISHIKUBO TOSHIBUMI
APPLICANT(s): NIPPON PAPER IND CO LTD [359170] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 05-059893 [JP 9359893]
FILED: March 19, 1993 (19930319)
INTL CLASS: [5] B01J-013/18; B01F-017/52; B41M-005/165
JAPIO CLASS: 13.1 (INORGANIC CHEMISTRY -- Processing Operations); 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines)
JAPIO KEYWORD: R013 (MICROCAPSULES); R120 (ULTRAFILTRATION, UF)
JOURNAL: Section: C, Section No. 1291, Vol. 18, No. 680, Pg. 33, December 21, 1994 (19941221)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a synthetically excellent microcapsule capable of being reduced in spot staining, enhanced in emulsifying power, good in the stability of emulsified particles during reaction, improved in particle size, distribution or the denseness of a capsule wall and good in workability by reducing large particles present in a capsule slurry in a very small amount

CONSTITUTION: In the production of a microcapsule, the microcapsule having an amine/aldehyde condensate as a wall film is formed in a system wherein a hydrophobic core substance is dispersed in or emulsified with an acidic aqueous solution containing an anionic water-soluble polymer being a copolymer consisting of at least three kinds from acrylic acid, sulfoalkyl acrylate or sulfoalkyl methacrylate and alkyl acrylate.

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-269658

(43) 公開日 平成6年(1994)9月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/18				
B 0 1 F 17/52				
// B 4 1 M 5/165				
		6345-4G	B 0 1 J 13/ 02	C
		9221-2H	B 4 1 M 5/ 12	1 1 2
			審査請求 未請求	請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-59893

(22) 出願日 平成5年(1993)3月19日

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 西山 二三夫

東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙

株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 西久保 俊文

東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙

株式会社商品開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 河澄 和夫

(54) 【発明の名称】 微小カプセルの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 少なくともアクリル酸と、アクリル酸スルホアルキルエステルまたはメタクリル酸スルホアルキルエステルと、アクリル酸アルキルの3種以上のモノマーからなる共重合体であるアニオン性水溶性高分子を含む酸性水溶液に、疎水性芯物質を分散もしくは乳化させた系中で、アミン-アルデヒド縮重合物を壁膜とするカプセルを形成させる微小カプセルの製造方法。

【効果】 カプセルスラリー中に微量に存在する巨大粒子を減少させることによって、スポット汚れを減少させることができ、更に、乳化力が強く、反応中の乳化粒子の安定性が良好で、出来上がったカプセルの粒径分布やカプセル壁の緻密性が良く、しかも作業性の良い総合的に優れたマイクロカプセルが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アニオン性水溶性高分子を含む酸性水溶液に疎水性芯物質を分散もしくは乳化させた系中でアミン-アルデヒド縮重合物を壁膜とするカプセルを形成させる微小カプセルの製造方法において、前記アニオン性水溶性高分子が、少なくともアクリル酸と、アクリル酸スルホアルキルエステルまたはメタクリル酸スルホアルキルエステルと、アクリル酸アルキルを含む3種以上のモノマーからなる共重合体であることを特徴とする微小カプセルの製造方法。

【請求項2】アニオン性水溶性高分子がアクリル酸と、アクリル酸スルホアルキルエステルまたはメタクリル酸スルホアルキルエステルと、アクリル酸アルキルの3種のモノマーに加えて、メタクリル酸、メタクリル酸アルキル、アクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸ヒドロキシアルキル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸ヒドロキシアルキルのコハク酸エステル、メタクリル酸ヒドロキシアルキルのコハク酸エステル、酢酸ビニルエステルから選ばれる1種以上のモノマーを含む共重合体であることを特徴とする請求項1記載の微小カプセル製造方法

【請求項3】カプセル壁膜を構成するアミン-アルデヒド縮重合物がメラミン、メチロールメラミン、メチル化メチロールメラミン、尿素、ジメチロール尿素、又はメチル化ジメチロール尿素的の少なくとも1種から選択されるアミンとホルムアルデヒドからなることを特徴とする請求項1ないしは請求項2記載の微小カプセルの製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は医薬品、農業、香料、液晶、感圧複写紙、感熱複写紙等の分野で、性状を変換もしくはコントロールする目的で使用されているアミン-アルデヒド縮重合物壁膜を有する微小カプセルに関するものであり、とりわけ感圧複写紙用として有効なアミン-アルデヒド縮重合物壁膜を有する微小カプセルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】本発明はアミン-アルデヒド縮重合物からなるマイクロカプセル壁膜を連続相の片方のみからの反応で形成する化学的方法即ち *in-situ* 重合法に属するものである。

【0003】壁膜形成材としてアミンとアルデヒドを用いる方法は、例えば特公昭37-12380号、同44-3495号、同47-23165号等に記述されている。しかし、これらの方法には乳化、分散が効率良く出来ない、あるいは疎水性物質の周囲に重合物を効率良くかつ安定して堆積させることが難しい等の欠点がある。

この点を改良する目的でアニオン性高分子として、アクリル酸重合体あるいはアクリル酸共重合体を使用した

ものが、特公昭54-16949号、特開昭58-14942号、同59-142836号、同60-28819号、同60-68045号、同60-190227号、同60-216839号、同60-238140号、同61-11138号、同61-17491号、同62-19238号、同62-57645号、同62-97638号、同62-250943号及び同63-134084号等の各公報に開示されている。

【0004】しかし、これらの技術はそれぞれ次のような改良すべき問題点を有している。即ち特公昭54-16949号では、芯物質周囲への縮重合物の堆積の効率は改善されたが、出来上がりカプセルスラリーの粘度が非常に高い。また、特開昭58-14942号、同59-142836号、同60-68045号においては、いずれも高濃度、低粘度、カプセルの粒度分布の良好なスラリーが得られることが開示されているが、高濃度でのスラリー粘度は満足できるほど十分低くはなっていない。特開昭60-28819号、同60-190227号、同60-216838号、同60-238140号、同61-11138号、同61-17491号、同62-19238号、同62-57645号、同62-97638号、同62-250943号、同63-134084号に開示されたアニオン性高分子を使用した場合、いずれも高濃度、低粘度のカプセルスラリーを得ることが出来るが、感圧複写紙用にこれらの方法で得られたカプセルを使用した場合、カプセルの粒度分布が広い

ため、発色に対して汚染の割合が大きかったり、そうでないとしても、感圧複写紙上に生じる点状の汚れ（スポット汚れ）の点で、未だ満足すべきものでなかった。特に、自己発色型感圧複写紙においてスポット汚れが顕著に現れる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が目的とするところは、アミン-アルデヒド縮重合物からなるの片方のみからの反応により形成する *in-situ* 重合法によるマイクロカプセルの製造方法の改善にあり、カプセルスラリー中に微量に存在する巨大粒子を減少させることによって、感圧複写紙に使用した場合にスポット汚れを減少させることにある。更に、乳化力が強く、反応中の乳化粒子の安定性が良好で、出来上がったカプセルの粒径分布やカプセル壁の緻密性が良く、しかも作業性の良い総合的に優れたマイクロカプセルの製造方法を提案することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題の解決に鋭意研究を重ねた結果、アニオン性水溶性高分子を含む酸性水溶液に疎水性芯物質を分散もしくは乳化させた系中でアミン-アルデヒド縮重合物を壁膜とするカプセルを形成させる微小カプセルの製造方法において、前記アニオン性水溶性高分子が、少なくともアクリル酸

と、アクリル酸スルホアルキルエステルまたはメタクリル酸スルホアルキルエステルと、アクリル酸アルキルの3種以上のモノマーからなる共重合体である水溶性性高分子を使用することによって達成することが出来た。アクリル酸と、アクリル酸スルホアルキルエステルまたはメタクリル酸スルホアルキルエステルと、アクリル酸アルキルの3種のモノマーに加えて、更に、メタクリル酸、メタクリル酸アルキル、アクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸ヒドロキシアルキル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸ヒドロキシアルキルのコハク酸エステル、メタクリル酸ヒドロキシアルキルのコハク酸エステル、酢酸ビニルエステルから選ばれる1種以上のモノマーを含む共重合体である水溶性高分子を使用するとより良好な結果が得られた。

【0007】本発明の水溶性高分子の原料モノマーの組成は好ましくはアクリル酸50～90重量%、アクリル酸スルホアルキルエステルまたはメタクリル酸スルホアルキルエステル0.5～40重量%、アクリル酸アルキル2～15重量%であり、これら3成分と共重合させる上記の他のモノマーは0～15重量%であるが、より好ましくはアクリル酸60～80重量%、アクリル酸スルホアルキルエステルまたはメタクリル酸スルホアルキルエステル2～30重量%、アクリル酸アルキル3～10重量%、その他のモノマー2～10重量%である。本発明の共重合体は無塩でも一部塩の形で良く、塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩等の1価の塩が好ましい。

【0008】本発明の共重合体を得る方法としては、アクリル酸、アクリル酸スルホアルキルエステルまたはメタクリル酸スルホアルキルエステル、アクリル酸アルキル、及び必要に応じてメタクリル酸、メタクリル酸アルキル、アクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸ヒドロキシアルキル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸ヒドロキシアルキルのコハク酸エステル、メタクリル酸ヒドロキシアルキルのコハク酸エステル、酢酸ビニルエステルから選ばれる1種以上のモノマーの混合物を容器に取り、適当な濃度の水溶液とした後、容器内の空気を窒素ガスで置換後、重合開始剤として有機あるいは無機の過酸化物や過硫酸塩を加え、加熱して重合を行わせる一般のアクリル酸の重合法である水系でのラジカル重合法が好ましい。反応終了後、必要に応じて苛性ソーダ等のアルカリで共重合体の一部を中和して部分塩とする。水系でラジカル重合させた場合、共重合体は一般に不揮発分5～30重量%、PH1～4の水溶液として得られる。粘度は重合度の指標であって、感圧複写紙の製造のような低粘度スラリーが好ましいとされているものでは、好ましい粘度範囲は、不揮発分20重量%のとき、25℃、PH3.1でB型粘度計で測定した場合、通常100～5000cpsである。100cps以下では粒径分布が広くなり巨大粒子の数

が多くなる傾向にあり、5000cps以上では反応途中の粘度及びカプセルスラリーの粘度が高くなるので、300～1000cpsがより好ましい粘度範囲である。

【0009】本発明の方法で用いられるアクリル酸スルホアルキルエステルまたはメタクリル酸スルホアルキルエステルとしては、アクリル酸スルホメチルエステル、アクリル酸スルホエチルエステル、アクリル酸スルホプロピルエステル、アクリル酸スルホブチルエステル、メタクリル酸スルホメチルエステル、メタクリル酸スルホエチルエステル、メタクリル酸スルホプロピルエステル、メタクリル酸スルホブチルエステル等アルキル基の炭素数が6以下のものが好ましい。

【0010】また、アクリル酸アルキルは、アルキルの炭素数が1から10程度の直鎖または枝別れたものから選ばれる少なくとも1種であるが、より好ましくはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシルである。

【0011】本発明におけるマイクロカプセルの製造方法は、基本的に次の工程より成る。

(1) 芯物質の調整

カプセルの芯物質とする疎水性液体を単独、あるいは必要に応じて他の物質を加熱攪拌等によって疎水性液体に溶解してカプセル芯物質とする。

【0012】(2) 連続相の調整

本発明の水溶性高分子を室温において水に稀釈溶解し、その中にカプセル壁膜を形成させるアミン、あるいはアミンとアルデヒドの初期縮合物を溶解して連続相とする。これら初期縮合物はフェノール類又はベンゾグアナミン等で変性されていても良い。壁膜材料と芯物質の割合は固形分重量比で1:1～20であり、本発明の水溶性高分子の使用量はカプセル製造系全体の0.5～7重量%である。水溶性高分子の種類、壁膜形成材料の種類、芯物質の種類、カプセル化の目的等で異なるが、カプセル製造系全体の1～5重量%がより適当な範囲である。壁膜形成材料であるアミン、アルデヒドは単体で使用しても、あらかじめプレポリマーとしたものであっても連続相中に溶解するものであれば使用できる。本発明のアミンは尿素、チオ尿素、メラミン及びこれらの炭素数1～4のアルキル化物、メチロール化物、炭素数1～4のアルキル化メチロール化物の単体あるいは混合体である。これらの中でメラミン、メチロールメラミン、メチル化メチロールメラミン、尿素、ジメチロール尿素、メチル化メチロール尿素有ち少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0013】(3) 乳化

上記連続相を攪拌しながら、その中に芯物質溶液を加え、ホモジナイザー、静止型混合機等の乳化機によって乳化する。乳化は室温あるいはそれ以下の温度で行うほ

うが粒径分布が良くなる。

【0014】(4) カプセル壁形成反応

所定の粒径の乳化粒子が得られたら、水溶液のPHを使用した壁膜材料が縮重合する範囲に調整する。一般的にこの反応は酸性で行う方が壁膜が緻密になる。PHは低いほど反応は速いが、あまり急激な反応は均一なカプセル壁形成の妨げになること等を考慮にいれて、PH3程度に調整する。アミンとアルデヒドの割合はそれぞれの種類により異なるため一概に決められないが、通常アミン1モルに対して0.5～5.0モルのアルデヒドを使用する。尿素とホルムアルデヒドの場合は、尿素1モルに対してホルムアルデヒドを1.2～3.0モル使用するのが好ましい。乳化終了と同時にあるいはアルデヒドの添加とともに加熱を開始する。反応は35℃～90℃、通常50～80℃の温度で行われるが、設定温度に到達後一定時間その温度に保つ必要があり、50～60℃での反応の場合は少なくとも1時間は保持することが好ましい。

【0015】(5) 後処理

カプセル化が終了した後、目的に応じて、濃度の調整、PHの調整、洗浄、ろ過、乾燥、粉体化等を行う。アルデヒドとしてホルムアルデヒドを使用した場合は、通常スラリー中に存在する余剰のホルムアルデヒドの減少処理を行う。その方法としては、アンモニア、尿素、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、エチレン尿素、ヒドロキシアミン塩及びアセト酢酸メチル等の活性水素を有する物質を単独で、あるいは組み合わせて使用し、更に多種の炭酸塩を併用する化学的除去法、水蒸気蒸留、限外ろ過等の物理的除去法が提案されており、いずれを採用しても良い。

【0016】

【作用】それぞれのモノマーの働きの詳細は明らかでないが、重合した場合は、アクリル酸は乳化段階及びカプセル壁形成反応中の乳化粒子の安定性（以下乳化安定性という）増加とカプセル壁形成反応の促進により、凝集の少ないカプセルスラリーを与えるが、単独ではいずれも充分でなく大きな粒子が散在しており、比較的高粘度のカプセルスラリーとなる。また、カプセル壁膜は緻密ではあるが比較的柔らかい。アクリル酸スルホアルキルエステルまたはメタクリル酸スルホアルキルエステルはカプセル壁膜形成を促進し、低粘度で粒径分布の狭いカプセルスラリーを与えるが、比較的硬く緻密性のないカプセル壁膜になる。アクリル酸アルキルは乳化分散力が向上し、巨大粒子の減少に効果があるが、カプセル壁形成反応を促進せず、多用するとかえって粒径分布を広くし、カプセルスラリーの粘度を高め、またカプセル壁形成反応中にカプセル同志の凝集を起こしやすい。

【0017】以上述べてきたように、本発明の水溶性高分子の効果はアクリル酸のカルボキシル基、アクリル酸スルホアルキルエステルまたはメタクリル酸スルホアル

キルエステルのスルホン酸基の親水基の効果と、アルキル基及びアクリルアミドアルキル基等の疎水基の効果の総合バランスによるものと考えられる。更に、必要に応じてメタクリル酸、メタクリル酸アルキル、アクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸ヒドロキシアルキル、アクリルアミド、メタクリル酸アミド、アクリル酸ヒドロキシアルキルのコハク酸エステル、メタクリル酸ヒドロキシアルキルのコハク酸エステル、酢酸ビニルエステルから選ばれる1種以上のモノマーを使用することで、カプセル壁形成速度促進、乳化粒子の粒径分布調整、カプセルスラリー粘度の調整、カプセル壁膜の緻密性、剛性の調整等を行うことが出来る。

【0018】

【実施例】以下に、本発明の効果をより一層明確にするため実施例及び比較例を上げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例の部及び%は、重量部及び重量%を表す。

【0019】[実施例1] 還流冷却管、温度計、窒素導入管、滴下ロート2本をつけた2リットルフラスコに水550gを仕込み、攪拌しながら85～88℃まで昇温する。別途、メタクリル酸-2-スルホエチル36gを水150gに溶解後、48%NaOH15.5gを加え、中和し、更にアクリル酸216g、アクリル酸ブチル25gを加えた混合溶液（A液）及び水100gに過硫酸カリウム2.22gを溶解した溶液（B液）を調整する。A液及びB液をそれぞれ別々の滴下ロートにいれ同温度で1.5時間掛けて滴下した。その後、同温度で4時間保温し、冷却した。更に、48%NaOH7.5g、及び水を加え、濃度20%、アクリル酸/メタクリル酸-2-スルホエチル/アクリル酸ブチルの組成が78/13/9の割合のアニオン性水溶性高分子を得た。このものの粘度は550cpsであった。前記製造例で得られた水溶性高分子35部を水80部で稀釈溶解し、更に尿素10部、レゾルシン1.2部を溶解し、この混合液のPHを苛性ソーダ水溶液で3.4に調整した。別にフェニルキシリルエタンを主成分とする高沸点溶媒（日本石油化学製、ハイゾールSAS-296）135部にクリスタルバイオレットラクトン5部を加え100℃に加熱攪拌しながら溶解する。溶解後、室温まで冷却し、先に調整した水溶性高分子を含む水溶液中に転相に注意しながら混合し、次いでホモキサーM型（特殊機械製）を用いて、10000rpm、3分間攪拌、乳化し、平均粒径5.0μmのO/W型の安定した乳化物を得た。この乳化物に稀釈水70部及び37%ホルムアルデヒド23.5部加えて加熱し、55℃に達してから2時間カプセル膜形成反応を続けた。出来上がったカプセル液を少量、20%レゾルシン水溶液に入れ、振盪してカプセル壁の完成度を見たところ変化は見られず、（カプセル壁の完成度が不十分であるとただちに育変する。）緻密な壁膜が形成されていた。残留ホルムアルデ

7

ヒドを減少させるために、30℃に冷却後29%アンモニア水をPH7.5になるまで添加して感圧複写紙用のカプセルスラリーを得た。

【0020】〔実施例2〕実施例1においてアクリル酸ブチル25gを用いた代わりに、アクリル酸エチル25gを用いた以外は全て同様にして水溶性高分子の調整を行った。また、この水溶性高分子を用いて実施例1と同様の手順でカプセルスラリーを製造した。

【0021】〔実施例3〕実施例1においてアクリル酸ブチル25gを用いた代わりに、アクリル酸プロピル25gを用いた以外は全て同様にして水溶性高分子の調整を行った。また、この水溶性高分子を用いて実施例1と同様の手順でカプセルスラリーを製造した。

【0022】〔実施例4〕実施例1においてアクリル酸216g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリル酸ブチル25gを用いた代わりに、アクリル酸216g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリル酸ブチル17g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル8gを用いた以外は全て同様にして水溶性高分子の調整を行った。また、この水溶性高分子を用いて実施例1と同様の手順でカプセルスラリーを製造した。

【0023】〔実施例5〕実施例1においてアクリル酸216g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリル酸ブチル25gを用いた代わりに、アクリル酸216g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリル酸ブチル17g、メタクリル酸メチル8gを用いた以外は全て同様にして水溶性高分子の調整を行った。また、この水溶性高分子を用いて実施例1と同様の手順でカプセルスラリーを製造した。

【0024】〔実施例6〕実施例1においてアクリル酸216g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリル酸ブチル25gを用いた代わりに、アクリル酸216g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリル酸ブチル8g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル8g、メタクリル酸メチル8gを用いた以外は全て同様にして水溶性高分子の調整を行った。また、この水溶性高分子を用いて実施例1と同様の手順でカプセルスラリーを製造した。

【0025】〔実施例7〕実施例1においてアクリル酸216g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリル酸ブチル25gを用いた代わりに、アクリル酸244g、メタクリル酸-2-スルホエチル8g、アクリル酸ブチル8g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル8g、メタクリル酸メチル8gを用いた以外は全て同様にして水溶性高分子の調整を行った。また、この水溶性高分子を用いて実施例1と同様の手順でカプセルスラリーを製造した。

【0026】〔比較例1〕実施例1においてアクリル酸216g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリル酸ブチル25gを用いた代わりに、アクリル酸2

8

49g、アクリル酸ブチル28gを用いた以外は全て同様にして水溶性高分子の調整を行った。また、この水溶性高分子を用いて実施例1と同様の手順でカプセルスラリーを製造した。

【0027】〔比較例2〕実施例1においてアクリル酸216g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリル酸ブチル25gを用いた代わりに、アクリル酸249g、メタクリル酸-2-スルホエチル36gを用いた以外は全て同様にして水溶性高分子の調整を行った。また、この水溶性高分子を用いて実施例1と同様の手順でカプセルスラリーを製造した。

【0028】〔比較例3〕実施例1においてアクリル酸216g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリル酸ブチル25gを用いた代わりに、アクリル酸233g、スチレンスルホン酸22g、アクリル酸ブチル22gを用いた以外は全て同様にして水溶性高分子の調整を行った。また、この水溶性高分子を用いて実施例1と同様の手順でカプセルスラリーを製造した。

【0029】〔比較例4〕実施例1においてアクリル酸216g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリル酸ブチル25gを用いた代わりに、アクリル酸207g、スチレンスルホン酸36g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル17g、メタクリル酸メチル17gを用いた以外は全て同様にして水溶性高分子の調整を行った。また、この水溶性高分子を用いて実施例1と同様の手順でカプセルスラリーを製造した。

【0030】〔比較例5〕実施例1においてアクリル酸216g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリル酸ブチル25gを用いた代わりに、アクリル酸194g、メタクリル酸-2-スルホエチル36g、アクリロニトリル47gを用いた以外は全て同様にして水溶性高分子の調整を行った。また、この水溶性高分子を用いて実施例1と同様の手順でカプセルスラリーを製造した。

【0031】実施例及び比較例で作成した微小カプセルは、下記テスト方法に従ってテストし、その結果は表1に示した。

【0032】(テスト方法および判定基準) 前記実施例及び比較例で得たカプセルスラリーは下記の方法で測定を行って評価した。同時に判断基準も示した。

粘度 : 25℃におけるカプセルスラリーの粘度をB型回転粘度系で測定した。

乳化力 : 同一条件で乳化を行い、乳化粒子の平均体積粒径をエルゾーン・パーチクルカウンター80XY型粒径測定機で測定し、25%体積点の粒径と75%体積点の粒径の粒径比の対数の10倍で粒径分布を表した。平均粒径の大小にかかわらず、この値が小さいほど粒径分布が狭い。

巨大粒子 : 製造したカプセルスラリーを20%に稀釈し、感圧複写紙用下用紙(十條製紙製CCPエースW-

40BL)に20番のワイヤーバーを用いて塗布、乾燥し、15×20cmの面積の下用紙に現れるスポット状発色汚染の数を数えた。20 μ m以上の巨大粒子が下用紙にスポット状発色汚染として現れる。

膜緻密性：カプセルスラリーを20%に希釈し、感圧複写紙用下用紙(十條製紙製CCPエースW-40BL)に14番のワイヤーバーで塗布し、150℃のオープン中で1分間乾燥を行い、一時間放置した後にハンター白*

*色度計(東洋精機製作所製)により塗布面の反射率を測定した。未塗布下用紙の反射率とこの反射率の差を、膜緻密性の指標とした。膜緻密性が良好な場合は反射率の低下が少なくなるため、値は小さくなる。実用上は、この値が5%以下であることが好ましい。

[0033]

[表1]

表 1

	水溶性高 分子粘度 25℃, cps	スラリー 粘度 25℃, cps	平均粒径 μ m	粒径分布	スポット 汚れ 個	膜緻密性 %
実施例1	540	370	4.3	1.96	4	3.5
" 2	750	350	4.3	1.98	4	3.6
" 3	630	350	4.0	1.94	3	3.1
" 4	580	300	4.4	1.86	2	3.2
" 5	660	250	4.2	1.86	2	3.0
" 6	710	220	4.3	1.85	2	2.8
" 7	670	200	4.5	1.95	3	3.7
比較例1	890	230	4.0	2.32	50以上	3.9
" 2	410	540	6.4	2.15	45	7.0
" 3	1050	260	3.4	2.32	14	3.1
" 4	1325	310	6.2	1.76	11	3.0
" 5	580	240	4.3	2.20	19	3.2

[0034]

【発明の効果】本発明のアニオン性水溶性高分子を使用することにより、スポット汚れとして評価した巨大粒子がほとんど見られない、乳化力、粒径分布、スラリー粘

度も満足すべき水準にある、壁膜の緻密性も優れたアミン-アルデヒド縮重合物を壁膜とする微小カプセルを得ることができた。